

KILÇA TANAKA BOTELHO

**SÍNTESE DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E SUA
INCORPORAÇÃO EM POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*
PARA A OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
ANTICHAMAS DE POLIESTIRENO**

FLORIANÓPOLIS, 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E SUA
INCORPORAÇÃO EM POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* PARA A
OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ANTICHAMAS DE
POLIESTIRENO

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do grau de
mestre em Engenharia Química.

Orientador: Ayres Ferreira Morgado.
Co-orientador: Dachamir Hotza

Kilça Tanaka Botelho

Florianópolis-SC, Agosto de 2006.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde e perseverança para concluir este trabalho.

Ao Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado, pela confiança, dedicação, competência e excelente orientação prestada durante o período de elaboração desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza por ceder espaço físico no LABMAC para a realização da parte da experimental.

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz pelo realização das análises de DRX quem foram indispensáveis para este trabalho e pelos ensinamentos prestados durante o desenvolvimento desta dissertação.

A minha família; minha mãe Beni, meu pai José Wagner e meu irmão Wagner por todo o amor, carinho e por sempre acreditar em mim e me incentivar a buscar meus objetivos;

Ao Augusto por toda a compreensão, amizade, incentivo nas horas difíceis, pela troca de idéias “científicas” e por estar presente todas as horas.

Aos meus amigos por todo esse tempo de convívio e amizade. Em especial a Fernanda Checchinato e a Danielle que sempre estiveram presentes.

Aos colegas de curso e amigos que fiz neste período, cada um deles sempre será uma lembrança boa da época do mestrado.

Aos professores do CPGENQ dos quais tive a honra de ser aluna pelos ensinamentos.

À secretaria do curso, em especial ao secretario Edvilson que sempre se mostrou atencioso e prestativo.

Aos colegas do LABMAC, Laboratório de Materiais e Corrosão pelo espírito participativo no ambiente de trabalho.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

A todos agradeço profundamente, e dedico o resultado desta dissertação de mestrado.

*“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência.
E para se chegar, onde quer que seja,
aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão.
É preciso, antes de mais nada, querer.”*

(Amyr Klink)

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE FIGURAS	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
------------------	---

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 BENTONITAS SÓDICAS.....	6
2.2 ARGILA ORGANOFÍLICA	9
2.2.1 Sais Quaternários de Amônio	12
2.2.2 Obtenção de Argilas Organofílicas.....	13
2.2.3 Capacidade de Troca de Cátions.....	16
2.2.4 Usos industriais das Argilas Organofílicas	17
2.3 INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS	18
2.3.1 Processo de Obtenção de Polímeros	19

2.5 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS	27
---	----

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 TESTE DE INCHAMENTO DE FOSTER	33
3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ARGILOMINERAL NA AMOSTRA DE ARGILA ESMECTÍTICA SÓDICA	34
3.3 DETERMINAÇÃO DA TROCA CATIÔNICA DA ARGILA ESMECITITA SÓDICA	35
3.4 SÍNTESE DA ARGILA ORGANOFÍLICA.....	39
3.5 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE POLIESTIRENO COM ARGILA ORGANOFÍLICA.....	42

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ARGILOMINERAL NA AMOSTRA DE ARGILA ESMECTÍTICA SÓDICA	45
4.2 TROCA CATIÔNICA.....	47
4.3 SÍNTESE DA ARGILA ORGANOFÍLICA.....	49
4.3.1 Inchamento de Foster	49
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	51
4.3.3 Difração de Raios-X.....	52
4.4 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE POLIESTIRENO	54

4.4.1 Análise termogravimétrica	55
---------------------------------------	----

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES	58
------------------------------	----

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
----------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Dados da purificação da argila	46
Tabela 4.2: CTC da Argila Esmectítica Sódica.....	47
Tabela 4.3: Resultado das análises de DRX.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura da Argila.....	9
Figura 2.2: Hidrofilicidade e Hidrofobicidade da argila esmectítica sódica e da organofílica.....	10
Figura 2.3: Mecanismo de delaminação da argila esmectítica sódica ou organofílica em camadas individualizadas.....	14
Figura 2.4: Síntese da argila organofílica a partir da esmectítica sódica	15
Figura 2.5: Espaçamento basal da argila, após modificação com sal quaternário de amônio.	15
Figura 2.6: Nanocompósito de carga orgânica/inorgânica: Propriedade de Barreira.	24
Figura 2.7: Processamento do Nanocompósito.....	25
Figura 2.8: Cargas inorgânicas para a formação de compósito e nanocompósito	26
Figura 2.9: Estratégias de síntese de nanocompósitos.....	28
Figura 2.10: Morfologia do compósito formado pelo polímero e argila modificada....	30
Figura 2.11: Representação esquemática da MMT- Na^+ com sal quaternário de amônio e produção de PS-MMT.....	31
Figura 3.1: Sistema para a realização do inchamento de Foster	33
Figura 3.2: Aparelho de Kjeldahl	36
Figura 3.3: Microsistema de destilação da Amônia: “Kjeldahl”	37
Figura 3.4: Sistema de Kjeldahl após adição de NaOH – cor rósea.....	37
Figura 3.5: Início da destilação da amônia.....	38
Figura 3.6: Término da destilação da amônia – Titulação com HCl 0,1N.....	39
Figura 3.7: Sistema de polimerização	42

Figura 3.8: Nanocompósito de estireno + argila organofílica	44
Figura 4.1: Inchamento de Foster	50
Figura 4.2: Espectroscopia de Infravermelho da amostra de esmectita sódica e das argila organofílicas	51
Figura 4.3: Difrátogramas da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas. .	53
Figura 4.4: Termogravimetria- Perda de massa X Temperatura	55
Figura 4.5: Termogravimetria- Perda de massa X Tempo	56
Figura 4.6: Termogravimetria do PS puro, do compósito PS-AOC e PS-AOT - Perda de massa X Tempo	57

RESUMO

Neste trabalho sintetizamos algumas bentonitas organofílicas, a partir de argilas esmectíticas sódicas (MMT- Na^+), com o objetivo de incorporá-las em nanocompósitos de poliestireno-argila organofílica (PS-MMT). As argilas organofílicas foram obtidas pela reação de troca catiônica da argila esmectítica sódica (bentonita) com alguns sais quaternários de amônio.

Primeiramente, foram caracterizados os materiais esmectíticos sódicos, através do inchamento de Foster, difração de raios-X (DRX) e capacidade total de troca de cátions (CTC). Em seguida foi feita reações de troca catiônica da argila esmectítica sódica com os sais quaternários de amônio selecionados. As argilas emectíticas sódicas e as organofílicas foram caracterizadas por DRX e pela espectroscopia de infravermelho (IR), respectivamente. Adicionalmente à essas análises, foram realizados os testes de inchamento de Foster.

Os difratogramas das argilas organofílicas mostraram um deslocamento do espaçamento basal com relação a argila esmectítica sódica. Além disto, as argilas organofílicas apresentaram bandas de IR típicas dos radicais nitrogênio e alquila.

Após a devida caracterização das argilas organofílicas, foram feitas polimerizações em massa do estireno juntamente com a argila organofílica. Nesta polimerização é incorporada argila organofílica formando o nanocompósito de poliestireno-argila organofílica (PS-MMT). O PS-MMT apresentou características antichamas com relação ao poliestireno puro, ilustrado nas curvas de termogravimetria (TGA). Este comportamento retardante de chamas proporciona ponteciais aplicações dos materiais organofílicos modificados.

Palavras-chave: argila emectítica sódica, argila organofílica, poliestireno, nanocompósito

ABSTRACT

In this work we synthesized some organophilic bentonites derived of sodium smectite clays (MMT- Na^+) for incorporating them into polystyrene-organoclay nanocomposites (PS-MMT). The organoclays was obtained by cation exchange reaction of sodium smectite clay (bentonite) with some quaternary ammonium salts. Firstly, we characterize the starting sodium smectitic materials by Foster swelling, X-ray diffractometry (XRD), and total cation exchange capacity (CEC). Following, we performed the controlled cation exchange reaction of the sodium smectitic clay with the chosen quaternary ammonium salts. We characterize both sodium smectitic clay and the organoclay by XRD and infrared spectroscopy (IR). Additionally, in the same materials we performed the Foster swelling tests. The diffratograms of the organoclays showed basal spacement expansion in relation to the sodium smectitic clay. Besides this, the organophilic clays pointed out some typical bands of nitrogen and alkyl radicals.

After the proper organoclay synthesized, were conducted bulk polymerizations of the monomer styrene with in situ incorporation of the organoclay into the polystyrene-organoclay nanocomposite. The nanocomposite polymer-organoclay formed showed markedly flame retardant increasing in relation to the pure polystyrene according to TGA plots. This flame retardant behavior inducted the high potential applications of the modified organoclay materials.

Key-words: smectitic clay, organoclay, polystyrene, nanocomposite

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Muitas das estruturas concebidas nos mais diversos campos da engenharia foram possíveis devido ao melhor aproveitamento das propriedades de materiais tradicionais, tais como: aço, alumínio, cerâmica e concreto. No entanto, os materiais tradicionais apresentam limites de aplicação que forçam seu aperfeiçoamento ou mesmo o desenvolvimento de novos materiais. Sob essa ótica, os materiais nanocompósitos representam um grande passo na otimização dos materiais, uma vez que estendem as potencialidades dos seus componentes individuais, combinando-os de forma a obter, produtos com propriedades de engenharia mais avançadas.

Os avanços dos materiais tradicionais e o surgimento de novos materiais, como os polímeros, por exemplo, ampliaram significativamente as possibilidades de desenvolvimento de materiais compósitos. Assim surgiram os compósitos com matriz metálica ou matriz polimérica reforçados com fibras de vidro, carbono ou de

aço. Atualmente, os materiais compósitos possuem várias aplicações nos mais diversos campos da engenharia, notadamente na indústria naval e de aviação.

Ainda hoje, não há uma definição realmente adequada para um material compósito. REINHART & CLEMENTS (1987) definem um compósito como uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, havendo uma interface reconhecível entre eles. Nesta combinação, os constituintes retêm suas identidades; quer dizer, eles não se dissolvem ou se descaracterizam completamente e atuam em conjunto, fazendo com que as propriedades do compósito sejam superiores às de cada constituinte individualmente. Porém, em virtude dos compósitos serem normalmente empregados, devido às suas propriedades estruturais, a definição pode ser restringida a incluir somente aqueles materiais que contenham um reforço e uma matriz (polímero). As resinas têm como função manter os reforços unidos, transmitindo a estes o carregamento aplicado, enquanto os reforços têm como função suportar os carregamentos transmitidos pelas resinas.

Deste modo, os compósitos têm, tipicamente, uma ou mais fases descontínuas envolvidas por uma fase contínua. A fase descontínua (reforço) é, usualmente, mais rígida e mais resistente do que a fase contínua (resina), denominada de matriz. Na condição de assegurar o reforço, geralmente deve haver uma fração volumétrica substancial da fase descontínua (BEAMOUNT, 1989).

Quanto à classificação dos compósitos, a geometria da fase descontínua é um dos principais parâmetros a ser considerado, visto que as propriedades mecânicas

dos compósitos dependem da forma e das dimensões do reforço. Descrevem-se os reforços usualmente como sendo fibrosos ou particulados. Por esta razão, MATTHEWS & RAWLINGS (1994) classificam os compósitos com base na geometria dos seus componentes estruturais, separando-os em compósitos reforçados por fibras e reforçados por partículas. Nos compósitos convencionais, as propriedades de estabilidade dimensional, dureza e módulos de resistência mecânica são as propriedades normalmente incrementadas por adições de cargas. Por outro lado, propriedades como maiores resistências à tração, tenacidade à fratura e resistência a alta temperatura, são metas ainda a serem alcançadas (CHEREMISINOFF, 1998).

Os nanocompósitos são materiais modificados da mesma forma do que os compósitos, no entanto, diferentemente dos compósitos, nos nanocompósitos pelo menos um dos componentes do reforço ou carga tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (ESTEVES *et al.*, 2004).

No caso de nanocompósitos poliméricos formados pela incorporação de argila organofílica as seguintes propriedades do nanocompósito formado são melhoradas: aumento das propriedades mecânicas (resistência à tração, tenacidade à fratura), resistência à deformação por alta temperatura, efeito de nucleação, aumento da resistência à permeação de gases, vapor e solventes, aumento da propriedade de

superfícies (printabilidade, lisura), aumento da resistência à chama (GROßMANN, 2004).

Neste trabalho, foram sintetizadas via troca catiônica algumas argilas organofílicas nas quais onde pelo menos uma das dimensões do cristal é da ordem de 1 nm (GROßMANN, 2004). A dispersão destas argilas no processo de polimerização *in situ*, origina polímeros com estrutura de nanocompósitos polímero-argila organofílica. O objetivo central foi o de preparar nanocompósitos de poliestireno usando argilas organofílicas e testar as propriedades antichamas do nanocompósito formado.

Primeiramente, foi realizado um estudo das diversas argilas esmectíticas sódicas candidatas. Decidimos por argilas esmectíticas nacionais ou de procedência do Mercosul. Fizemos com as matérias-primas um ensaio expedito, mas de grande valia no caso de avaliação de esmectitas sódicas: o inchamento de Foster (JORDAN, 1948; Foster, 1953), além do inchamento, fizemos a difração de raios-X das mesmas. Estes ensaios confirmaram que os materiais de partida possuem características de argilas esmectíticas sódicas ou bentonitas.

Em seguida fizemos a reação de troca catiônica com cinco sais quaternários de amônio de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3 (Materiais e Métodos).

A transformação de uma argila esmectítica sódica em uma argila organofílica foi resultado do trabalho pioneiro de Jordan na década de 40.

As argilas organofílicas são hidrofóbicas, diferentemente das sódicas que são hidrofílicas. Esta característica de serem hidrofóbicas confere a elas inchamento e dispersão em compostos orgânicos como, por exemplo, os derivados de petróleo (Van DOREN, 1987).

Ultimamente foram desenvolvidos nanocompósitos poliméricos formados por incorporação *in situ* na matriz polimérica de argilas organofílicas (GROßMANN, 2004). Esses nanocompósitos possuem propriedades únicas comparadas aos compósitos convencionais.

Seguindo esta linha de pesquisa, desenvolvemos nossas próprias argilas organofílicas em procedimentos descritos a seguir no tópico de materiais e métodos. A decisão de sintetizar argilas organofílicas se deve a ausência de similares nacionais com qualidade o suficiente para incorporar em polímeros. Além disso, decidimos incorporá-la *in situ* em estireno no processo de polimerização em massa. Isto se deve ao fato de haver mais trabalhos publicados de incorporação em polimerização em massa e maior facilidade de caracterização do nanocompósito obtido (HASEGAWA *et al.*, 1999; TSENG *et al.*, 2001; FU *et al.*, 2000, FU *et al.*, 2005).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BENTONITAS SÓDICAS

Argilas montmoriloníticas ou esmectíticas são constituídas de partículas cristalinas de argilominerais de granulometria fina, grande parte dela com dimensões coloidais, que podem adsorver água e algumas moléculas orgânicas na sua estrutura tornando-a expansível. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de $2\mu\text{m}$ (SANTOS, 1992). A existência de um elevado número de partículas com dimensões coloidais nas esmectitas dá-lhes áreas específicas normalmente superiores a $60 \text{ m}^2/\text{g}$ (GRAHAN, 1938). Sua estrutura cristalina também permite a adsorção de um grande número de cátions metálicos que podem ser intercambiáveis entre si.

O efeito combinado de altas áreas específicas, inserção de algumas moléculas orgânicas ou cátions metálicos trocáveis, tornam as argilas esmectíticas passíveis de possuírem amplas aplicações industriais, tais como: descorantes de óleos vegetais, minerais e animais, aglomerantes de areias de moldagem para fundição, pelletização de finos de minério de ferro, catalisadores, lamas para perfuração rotativa de poços de petróleo, entre outros (MORGADO, 1993).

Podemos considerar como bentonitas as argilas esmectíticas que tenham como argilomineral predominante a montmorilonita com a formula da célula unitária $0,67M^+ (Al_{2,33}Mg_{0,67}Si_8O_{20}(OH)_4)$ para o argilomineral esmectítico. Caso, os cátions trocáveis forem Na^+ ou Li^+ ou Ca^{++} , teremos então, as “bentonitas sódicas” ou de lítio ou cálcicas (MORGADO, 1998)

Um dos métodos para classificar as bentonitas é baseado na capacidade de expansão do mineral pela absorção de água. Bentonitas sódicas expandem mais e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as bentonitas cálcicas expandem menos ou simplesmente não expandem (MORGADO, 1998).

Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas sódicas adsorvem água, apenas o correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água inchando e aumentando de volume. A adsorção de água, de modo contínuo, para bentonita sódica, provocando um desfolhamento ou delaminação individualizado das camadas 2:1 dos cristais até completa dispersão

em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos exclusivos típicos e característicos (MORGADO, 1998).

Bentonitas que não incham: são constituídas por argilominerais esmectíticos, cujo cátion adsorvido é o cálcio, podendo ser também, isolado ou conjuntamente, o magnésio, o hidroxônio, o potássio, o ferro e o alumínio. Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; o inchamento é pequeno e as partículas se depositam (se precipitam ou floculam) rapidamente quando em dispersões aquosas (MORGADO, 1998).

A figura 2.1 representa a estrutura em camadas das esmectitas como espaço interlamelar, onde se alojam as moléculas de água com os respectivos cátions trocáveis.

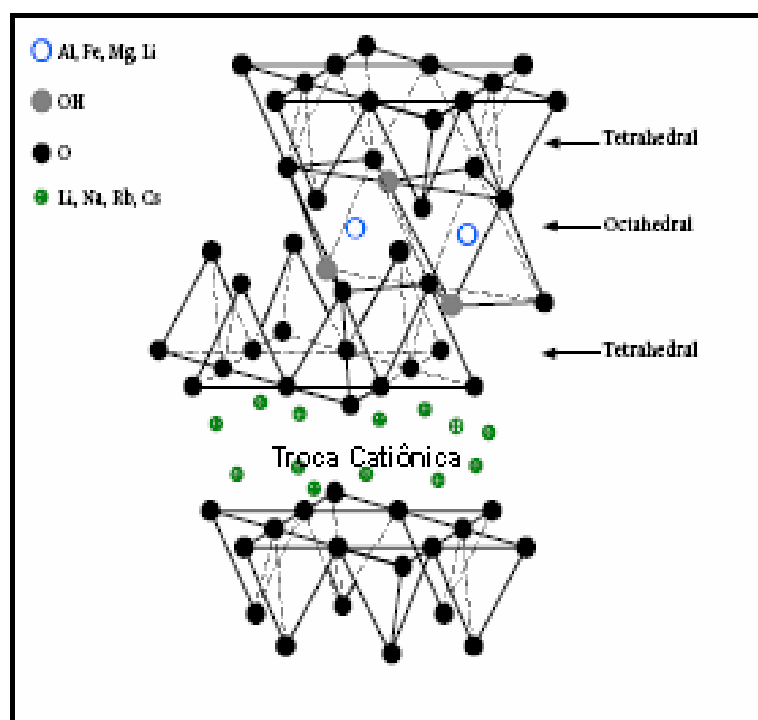


Figura 2.1: Estrutura da Argila
(ALEXANDRE *et al.*, 2000)

2.2 ARGILA ORGANOFÍLICA

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, os de maior importância industrial são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectitas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio (DÍAZ, 1994).

As argilas esmectitas sódicas são hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^+ intercalados. As argilas organofílicas são

dispersáveis em meio orgânico, e, de modo similar às esmectitas sódicas adsorvem compostos orgânicos, esta feição abre uma nova e vasta aplicação industrial para este tipo de argila (DÍAZ, 1994). Na figura 2.2, a seguir, é ilustrado o comportamento diferenciado quanto à dispersabilidade entre esmectitas sódicas e argilas organofílicas.



Figura 2.2: Hidrofilicidade e Hidrofobicidade da argila esmectítica sódica e da organofílica
(GROßMANN, 2004)

A bentonita é um mineral composto principalmente pelo argilomineral montmorilonita, que é um aluminossilicato do tipo 2:1. As camadas de esmectita possuem uma deficiência de carga positiva resultante das substituições isomórficas, por exemplo: I) Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos; II) do Al^{3+} pelo Mg^{2+} , ou III) do Mg^{2+} pelo Li^+ (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. Esta deficiência de carga é contrabalançada por cátions lamelares (trocáveis) ou intercamadas 2:1 hidratados

como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} . As diferenças em carga das camadas, sua origem e os cátions interlamelares provocam diferenças em propriedades físicas, químicas e tecnológicas. A capacidade de troca de cátions das esmectitas policatiônicas “puras” varia de 70 a 130 meq(s) / 100 g. Cerca de oitenta por cento da CTC das esmectitas é devida às cargas resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina e em torno de 20 % devida às cargas resultantes das ligações quebradas nas arestas. O valor do teor dos cátions trocáveis (isto é, medidos como cátions solubilizados pelo acetato de amônio) nas esmectitas puras *in natura* é usualmente menor do que a sua CTC medida pelo acetato de amônio (MORGADO, 1998). Ou seja, a determinação da CTC pelo método de solubilização pelo acetato de amônio e determinada no dispositivo de Kjeldahl é o método mais seguro de avaliação da pureza do mineral esmectítico.

A bentonita tem a capacidade de trocar esses cátions com outros presentes em soluções aquosas de sais orgânicos ou inorgânicos. Quando na troca catiônica são usadas soluções de cátions orgânicos, como os quaternários de amônio, a bentonita modificada é chamada de organobentonita ou bentonita organofílica (SANTOS, 1972).

Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas sódicas em organofílicas (introduzem hidrofobicidade). Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às

dispersões aquosas de argila esmectíticas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica (DÍAZ, 1994).

Após ser devidamente secada, e moída até uma granulometria adequada, esse argilomineral poderá passar a apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos específicos e a constituir dispersões viscosas e tixotrópicas e formarem géis em soluções orgânicas (DÍAZ, 1994).

2.2.1 Sais Quaternários de Amônio

Sais quaternários de amônio, em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes (DÍAZ, 1994).

Os métodos de preparação de sais quaternários de amônio são muitos e variados dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes (DÍAZ, 1994). As aminas de cadeia longa são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos, os quais são misturas de ácidos com comprimentos diferentes de cadeia alquílica; por tratamento

com amônia, seguida de hidrogenação catalítica do nitrilo obtido; obtendo assim amina primária, secundária e terciária (BATHINA e RECK).

Segundo RECK, a amina quaternária (sal quaternário de amônio) é obtida pela adição de grupos metil ou benzil; as condições de conversão determinam as aminas quaternárias mono, bi ou trialquílicas produzidas, se o processo visa produzir umas delas, as outras duas sempre se formam como impurezas. Dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônio.

2.2.2 Obtenção de Argilas Organofílicas

A descrição dos processos de obtenção industrial de argilas organofílicas a partir de bentonitas sódicas e sais quaternários de amônio, não se encontra publicado na literatura aberta. Para que estes silicatos sejam úteis na formação dos nanocompósitos, as camadas deverão estar individualizadas ou delaminadas, como ilustrada na figura 2.3. As argilas esmectítica sódicas são hidrofílicas, mas os polímeros tendem a ser hidrofóbicos, devido a isto, apresenta um desafio interessante de poder dispersar as camadas do silicato em um polímero (AJAYAN *et al.* 2003).

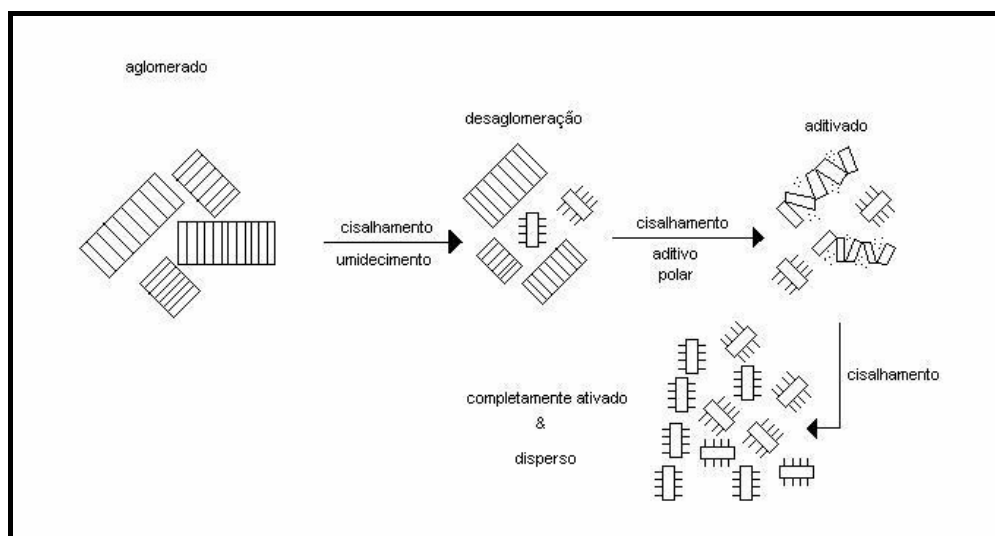


Figura 2.3: Mecanismo de delaminação da argila esmectítica sódica ou organofílica em camadas individualizadas
(Clarke, 1993)

FUKUSHIMA e INAGAKI (1987) demonstraram que uma argila esmectítica organofílica pode ser utilizada em vez da argila esmectítica sódica na formação do nanocompósito polímero-argila organofílica. Devido ao fato da argila organofílica ter um maior espaçamento basal, o suficiente para que o monômero possa ser intercalado entre as camadas, resultando assim o nanocompósito polímero-argila organofílica.

Os trabalhos clássicos sobre a obtenção de argilas organofílicas em laboratório são os de Jordan, onde é preparada uma dispersão aquosa a 3,25% de bentonita sódica, a qual é deixada para sedimentar durante 1 hora. O sedimento é separado e descartado. O produto final é separado por filtração. Após lavagem da “torta”, a mesma é secada a 85°C e pulverizada (DIAZ, 1994).

Na figura 2.4 está a ilustração da síntese da argila organofílica a partir da argila esmectítica sódica modificada com sais quaternários de amônio.

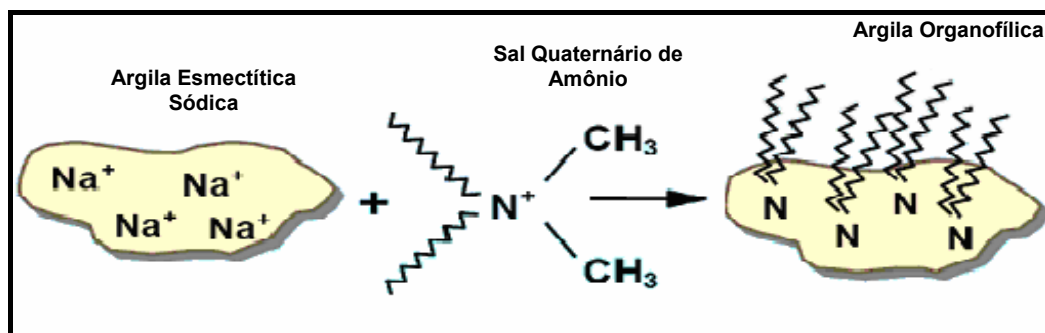


Figura 2.4: Síntese da argila organofílica a partir da esmectítica sódica (GROßMANN, 2004)

Na figura 2.5 esta ilustrando a diferença no espaçamento basal, e isto se dá de acordo com a quantidade de carbono na cadeia do sal. Quanto maior o espaçamento maior a quantidade de carbono existente no sal.

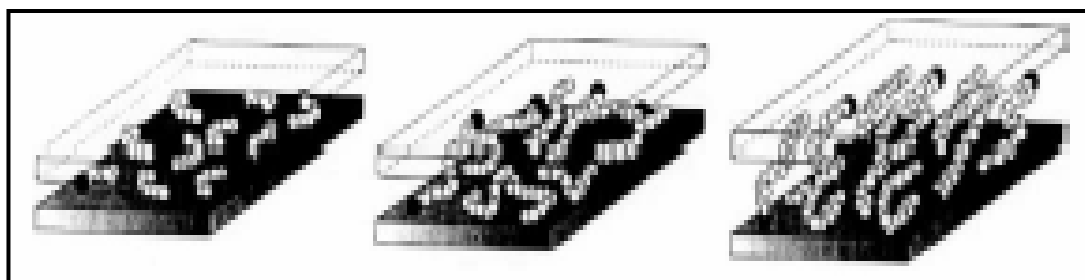


Figura 2.5: Espaçamento basal da argila, após modificação com sal quaternário de amônio. (RAY *et al.*, 2003)

2.2.3 Capacidade de Troca de Cátions

Os argilominerais esmectíticos exibem uma alta capacidade de troca de íons. Isto é, os íons fixados na sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino podem ser trocados numa reação química, por outros íons presentes em uma solução aquosa, sem que isso venha trazer uma modificação de sua estrutura cristalina (ODOM, 1984).

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem grandemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas (ODOM, 1984). Estes íons trocáveis podem ser orgânicos e/ou inorgânicos (SANTOS, 1975).

A capacidade de troca catiônica nos argilominerais varia de 80 a 150 meq/100g na montmorilonita, de 3 a 15 meq/100 g na caulinita, de 5 a 10 meq/100g na haloisita $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de 10 a 40 meq /100 g na haloisita $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de 10 a 40 meq /100g na illita ou clorita e de 100 a 150 meq/100 g na vermiculita. Também a matéria orgânica contida nas argilas pode ter uma capacidade de troca catiônica elevada da ordem de até 300 meq por 100 g; as zeólitas e vermiculitas possuem também capacidade de troca de cátions dessa ordem (os dados em meq estão associados com a equivalência das cargas dos íons trocáveis) (Grim, 1968).

A substituição isomórfica conforme sugerido por Van Olphen (1977) é a principal fonte de carga negativa observada sobre as partículas de argila. Esta carga negativa não balanceada é compensada pela adsorção sobre a superfície de cátions

monovalentes ou polivalentes que são trocáveis e coordenados por água (SANTOS, 1975).

Os íons trocáveis são geralmente mantidos em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais; em alguns casos, particularmente na montmorilonita, nos próprios planos basais. A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer; pode efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer (SANTOS, 1975).

Nas montmorilonitas, a capacidade de troca de cátions deve-se, principalmente, à substituição de Al^{+3} em posições octaédricas por outros cátions, principalmente Mg^{+2} e por Fe^{+2} , menos freqüentemente, à substituição de Si^{+4} por Al^{+3} em folhas tetraédricas (SANTOS, 1975).

2.2.4 Usos industriais das Argilas Organofílicas

Segundo RECK as argilas organofílicas sendo “especialidades químicas” feitas “sob medida” para fins específicos, são produtos de alto valor agregado e sem elevado volume de produção, sendo esse volume, nos EUA, no ano de 1976, de aproximadamente 28.000 toneladas. No Brasil no ano de 1989, a produção foi de 6957 toneladas (Dados do anuário da ABIQUIM, 1990).

As argilas organofílicas são utilizadas como carga de polimerização para a formação de materiais nanocompósitos, como fluido de perfuração de petróleo, como aditivo de rações animais, tratamento de água e etc.

2.3 INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS

Por reações de polimerização entendem-se aquelas em que substâncias simples (monômeros) reagem entre si, combinando suas moléculas e formando moléculas maiores, caracterizadas pela repetição de uma unidade básica (“mero”). Por essa razão, os produtos desse tipo de reação são também conhecidos como polímeros (MANO, 1985).

O número de vezes que a unidade básica na molécula do polímero é repetida representa o grau de polimerização. Via de regra, maior graus de polimerização asseguram melhores propriedades físicas do produto e, por isso, o objetivo da produção de polímeros para materiais plásticos será, em geral, o de obter os chamados altos polímeros. Entretanto, ao contrário do que ocorre com os produtos químicos comuns, os polímeros se constituem, na verdade, de uma mistura de moléculas com pesos moleculares variados, estatisticamente distribuídos em torno de um valor médio. Assim sendo, também o grau de polimerização é um valor médio, que dá uma indicação do comprimento médio das moléculas presentes na resina (MANO, 1985).

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague (polímeros lineares) ou podem apresentar ramificações, cujo grau de complexidade pode ir até o extremo da formação de retículos, resultando então o que se denomina polímero reticulado, ou polímero com ligações cruzadas, ou polímero tridimensional. Como conseqüências imediatas, surgem propriedades diferentes no produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade (ODIAN, 1991).

Os ramos laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, portanto diminuindo as interações moleculares, acarretam prejuízo às propriedades mecânicas, “plastificando” internamente o polímero (ODIAN, 1991).

2.3.1 Processo de Obtenção de Polímeros

Os polímeros podem ser agrupados em função do tipo de reação utilizada em sua obtenção e quanto à técnica de polimerização empregada. Esses fatores afetam significativamente as características dos polímeros produzidos.

Existem quatro técnicas industriais empregadas na polimerização de um monômero: a polimerização em massa, em dispersão, em suspensão e em emulsão. Cada uma destas técnicas possui condições específicas, originando polímeros com características diferentes.

Neste trabalho será abordado especificamente a polimerização em massa para a síntese dos nanocompósitos, porém há estudos com as outras técnicas de polimerização (TSENG *et al.*, 2001; GIANNELIS *et al.*, 1999; HWU *et al.*, 2003; KIM *et al.* 2002).

O processo de polimerização em massa (*bulk polymerization*) nada mais é do que uma reação homogênea que pode ser iniciada quimicamente, termicamente, ou por meio de radiações de baixa ou alta energia (YOUNG, 1981).

Uma polimerização em massa iniciada quimicamente apresenta como desvantagem a dificuldade de remoção dos vestígios de iniciador, além de fornecer um polímero com um grau de pureza um pouco inferior se comparado com um polímero obtido com qualquer uma das outras formas de iniciação (térmica ou com radiação) (YOUNG, 1981).

Para estas outras formas de iniciação, tem-se no sistema apenas a presença de monômero e polímero. Alguns aditivos ainda podem ser adicionados ao sistema reacional para conferir características especiais ao polímero, ou para reforçar algumas de suas propriedades. Estes aditivos não reagem com nenhuma molécula presente no sistema, participando apenas como coadjuvantes (ODIAN, 1991).

O processo de polimerização em massa é uma técnica que produz polímeros com elevado grau de pureza e possui baixo custo de operação.

Geralmente, as reações de polimerização em massa são conduzidas em batelada. É muito comum que este tipo de reação seja realizada dentro de um molde, sendo que ao final da reação, o produto é retirado do molde pronto para o

uso. Desta forma não há a necessidade de uma etapa posterior de transformação. Um exemplo típico de reações de polimerização em massa dentro de moldes é a produção de lentes plásticas amorfas. Peças como as de poli (metacrilato de metila) apresentam excelentes qualidades ópticas devido a sua obtenção por moldagem sem pressão (ODIAN, 1991).

Esta polimerização é altamente exotérmica, ocorrendo dificuldades no controle da temperatura e da agitação do meio reacional, que rapidamente se torna viscoso desde o início da polimerização (ODIAN, 1991).

A polimerização em massa é muito usada na fabricação de lentes plásticas amorfas, devido às excelentes qualidades ópticas obtidas pelas peças moldadas, sem pressão, como no caso do poli (metacrilato de metila).

A utilização de materiais como metais, plásticos e vidros, trouxe maior comodidade e tornou nossas vidas mais agradáveis. A combinação de alguns desses materiais é conhecida como materiais compósitos (BEAUMONT, 1989).

Os compósitos constituem uma classe de materiais formados pela combinação de pelo menos duas fases em proporções pré-determinadas, sendo uma fase contínua e outra dispersa. Estes materiais apresentam propriedades únicas, que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado de nanocompósito. Como exemplo desses materiais, podemos citar a dispersão de diferentes partículas inorgânicas em polímeros e os revestimentos orgânicos sobre superfícies metálicas (BEAUMONT, 1989).

A síntese de novos materiais com performance e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão nas ciências de materiais. Um avanço significativo nesta área tem ocorrido com a síntese de nanocompósitos, onde a ordem estrutural dentro do material pode ser controlada em escala nanométrica. A busca de novos métodos para obtenção de materiais nanocompósitos sintéticos tornou-se um objetivo que tem despertado interesse por muitos grupos de pesquisa em todo o mundo (MAZUMDAR, 2002).

Compósitos formados pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos constituem uma proposta interessante que possibilita o desenvolvimento de materiais com novas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com o método de síntese. Nesse sentido, uma revolução nas pesquisas de novos materiais está ocorrendo na interface da química de materiais orgânicos e inorgânicos. As duas principais sub-áreas da química, antes consideradas desconectadas, agora estão sendo integradas numa nova e muito importante classe de materiais compósitos, com estrutura e composição sem precedentes nas ciências de materiais (MAZUMDAR, 2002; VASILIEV, 2001).

Nos últimos anos, tem aumentado significativamente o número de artigos publicados e patentes, tratando de materiais macro-, micro ou nano-estruturados cada vez mais sofisticados, enfocando os métodos de síntese e aplicações diretas (VASILIEV, 2001).

O estudo de materiais nanocompósitos orgânico/inorgânicos tem como objetivos principais a exploração de novas metodologias de síntese, a combinação

de diferentes materiais, a funcionalização de materiais nanocompósitos e ainda a modificação desses materiais para aplicações industriais (VASILIEV, 2001).

Esses materiais apresentam imenso potencial de aplicação em uma variedade de tecnologias avançadas, que vão desde materiais estruturais que incluem matrizes para compósitos de alta performance e materiais funcionais, até suporte para catálise, sensores e vidros ativados (WESSEL, 2004).

Assim, a relação entre os altos módulo de elasticidade e resistência mecânica de micrométricas cargas cerâmicas com a tenacidade, baixa densidade e facilidade de processamento de vários polímeros propiciou a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem. Tais nanocompósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva e aeroespacial BEAUMONT (1989).

Os nanocompósitos apresentam uma série de características que os diferenciam de outros compósitos, como:

- Apresentam capacidade de reforço de matrizes poliméricas superior à de agentes de reforço tradicionais (partículas e fibras) para baixas concentrações de material inorgânico (figura 2.6);
- Apresentam interface difusa entre fase orgânica e inorgânica (grande interação entre componentes); podem ser usados para fabricação de recobrimentos, fibras, etc (SCHOTTNER, 2001).

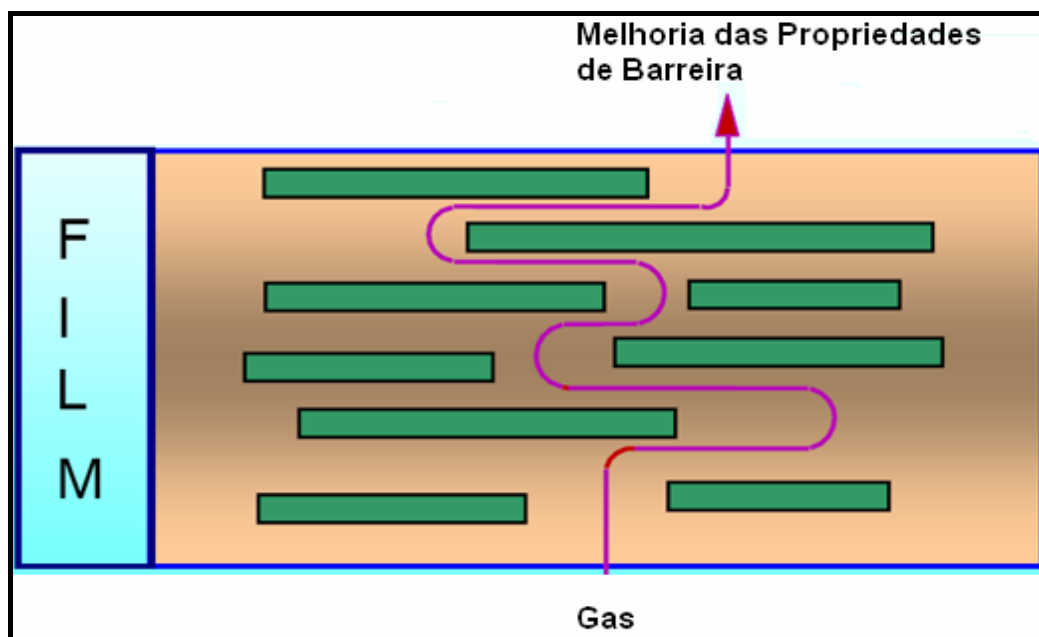


Figura 2.6: Nanocompósito de carga orgânica/inorgânica: Propriedade de Barreira.
(GROßMANN, 2004)

Mais recentemente, nanocompósitos baseados na inserção de nanopartículas, na forma de argilominerais, em matrizes poliméricas tem chamado a atenção por potencialmente gerar materiais com elevadas propriedades mecânicas, de barreira (reduzida difusão de espécies gasosas, por exemplo), elevadas propriedades térmicas e baixo custo, entre outras (ESTEVES *et al.*, 2004).

Durante o processamento dos nanocompósitos, há a inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais como ilustrado na figura 2.7.

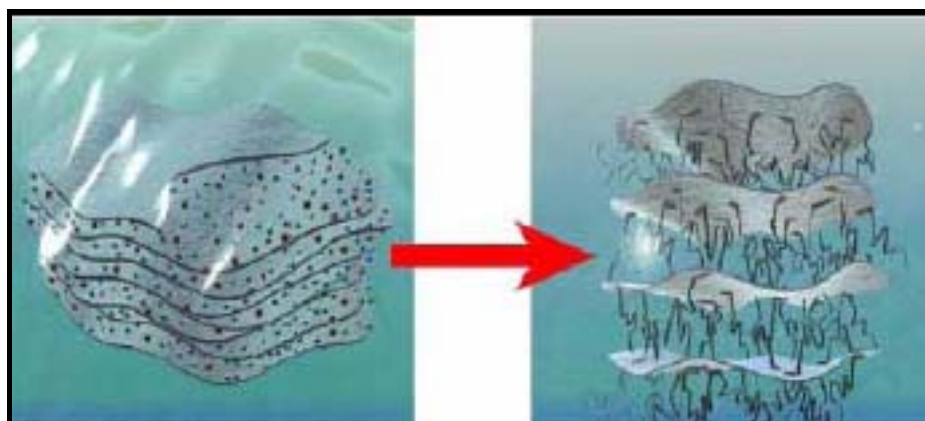


Figura 2.7: Processamento do Nanocompósito
(GROßMANN, 2004)

As nanopartículas têm uma área de superfície elevada, que quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interações pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como por exemplo, no comportamento térmico e/ou mecânico (KLABUNDE, 2001).

Uma classe de nanocompósitos bastante interessante sob o ponto de vista de propriedades e facilidade de fabricação são os nanocompósitos de polímero-silicato. Nesses, argilominerais da família dos silicatos 2:1 (duas camadas tetraédricas de sílica: uma camada octaédrica de hidróxido de alumínio ou magnésio) recebem um cátion orgânico e são posteriormente incorporados ao polímero. O cátion orgânico, com sua pequena seqüência carbônica, funciona como agente de acoplamento entre o polímero e a argila: ele diminui a energia superficial do silicato e aumenta sua

molhabilidade com a matriz polimérica e pode conter grupos funcionais que reajam com o polímero, aumentando a adesão entre a fase inorgânica e a matriz (ESTEVES *et al.*, 2004).

Nos nanocompósitos estudados, podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como a resistência térmica, ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns em compósitos e nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os carbonatos e os alumino-silicatos, como ilustrado na figura 2.8.

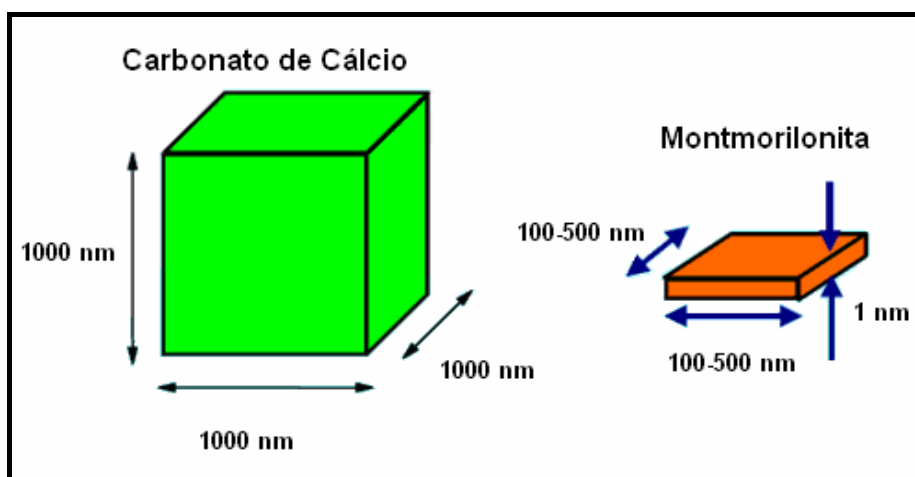


Figura 2.8: Cargas inorgânicas para a formação de compósito e nanocompósito (GROßMANN, 2004)

2.5 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente pelo que não existe ainda uma classificação inequívoca para os diferentes materiais nanocompósitos e respectivos métodos de síntese. Uma das classificações que tem sido aceita baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica. Segundo esta classificação distingue-se a Classe I para os compósitos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligação de van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas); Classe II para os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes ou iônicas). A fronteira entre as duas classes é, no entanto tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns às duas categorias (ESTEVES *et al.*, 2004).

Nesta revisão bibliográfica a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é abordada segundo três estratégias principais, ilustrado na figura 2.9:

- I) a mistura simples dos componentes;
- II) a síntese das nanopartículas *in situ* e
- III) a polimerização da matriz *in situ*.

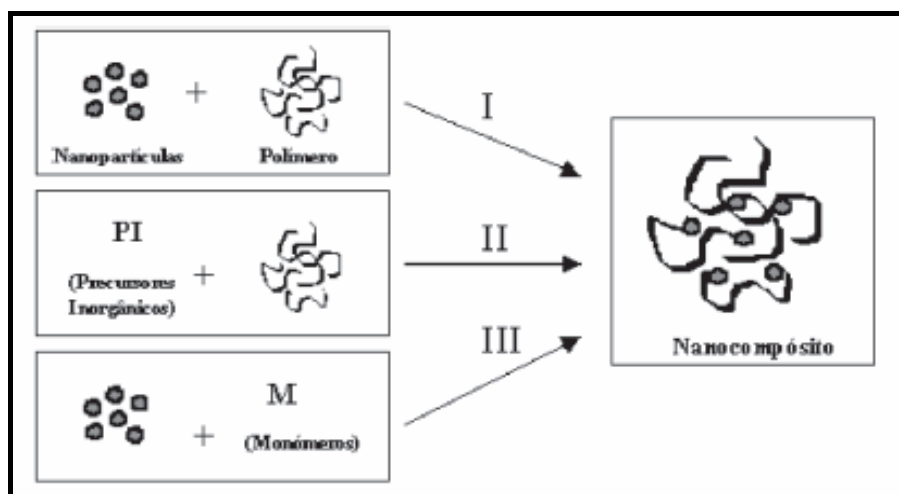


Figura 2.9: Estratégias de síntese de nanocompósitos
(ESTEVES et al, 2004)

A intercalação, por exemplo, consiste na inserção de um dos componentes na estrutura do outro e pode ser aplicada de diferentes formas: na inserção do polímero em espaços vazios da estrutura do sólido inorgânico, considerando-se a mistura simples (estratégia I); se os monômeros forem intercalados e posteriormente polymerizados considerando-se a polimerização *in situ* (estratégia III) (ESTEVES et al, 2004).

Na síntese de nanocompósitos busca-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma expedita e econômica de preparar materiais compósitos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar nanocompósitos com uma composição e microestrutura controlada. Os processos que envolvem a polimerização *in situ*, ou

alternativamente, a síntese das cargas *in situ*, permitem um controle da escala molecular sobre estes aspectos, tendo por isso vindo a ganhar um papel de destaque nesta área (ESTEVES et al, 2004).

Têm sido descritas na literatura variações no comportamento térmico e mecânico de vários tipos de polímeros, resultantes da inserção de partículas com dimensões nanométricas em matrizes poliméricas. Entre os polímeros mais usados na preparação de nanocompósitos destacam-se as poli (olefinas), os poli (ésteres) insaturados, as resinas epóxi, as poli (amidas) e poli (imidas), nomeadamente para a fabricação de materiais com características retardadoras de chama (ESTEVES *et al.*, 2004).

O estudo de nanocompósitos com incorporação de argilas organofílicas em polímeros tem aumentado consideravelmente nesses últimos anos. Isto pelo fato de material modificado causar uma melhoria nas propriedades mecânicas, propriedades de barreira, menor absorção de água e retardante de chama.

Em geral, os compósitos de argila e polímeros são divididos em três categorias que são fortemente dependentes das condições do processo, como ilustrado na figura 2.10: microcompósito (figura 2.10 a), exfoliado (figura 2.10 b) e compósito intercalado (figura 2.10 c) (BOURBIGOT et al. 2004).

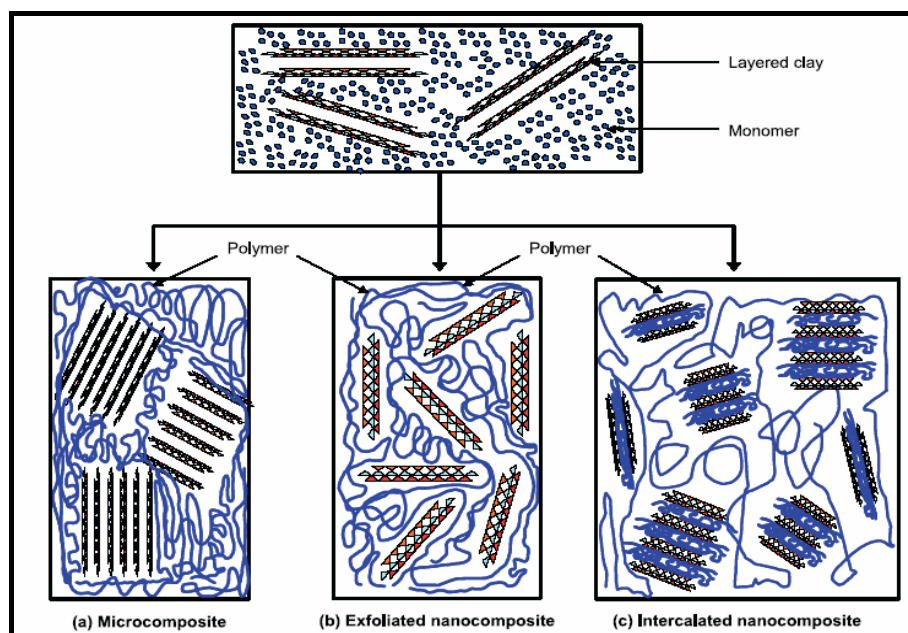


Figura 2.10: Morfologia do compósito formado pelo polímero e argila modificada (BOURBIGOT et al. 2004)

Muitas propriedades associadas com esse tipo de material é uma função da esfoliação das lamelas da argila, ou seja, as propriedades esta diretamente proporcional com o grau de esfoliação da argila.

Na morfologia de microcompósito o polímero não entrou nas lamelas da argila não ocorrendo a delaminação com mostrado na figura 2.10 a. Na figura 2.10 b esta ilustrada a dispersão da argila no polímero, que seria a morfologia exfoliada que segundo estudos é a melhor para esse tipo de incorporação. Na figura 2.10 c está ilustrada a morfologia intercalada, onde o polímero está intercalado nas lamelas da argila, de forma ordenada (BOURBIGOT et al. 2004).

Na figura 2.11 está esquematizada a modificação da argila esmectita com a intercalação do sal quaternário de amônio nas lamelas das argilas, ocorrendo a formação de um sal solúvel em água, o qual é retirado com a lavagem e a filtração da argila, e posteriormente a polimerização com a total incorporação do polímero nas lamelas da argila.

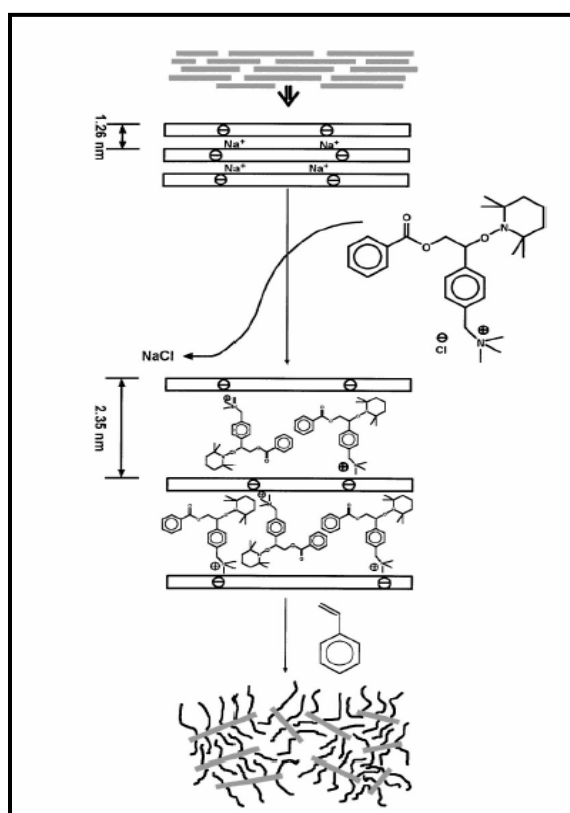


Figura 2.11: Representação esquemática da MMT-Na⁺ com sal quaternário de amônio e produção de PS-MMT.

(ALEXANDRE et al., 2000)

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

De forma a oferecer uma idéia dos equipamentos, metodologias e reagentes utilizados neste trabalho, dividiu-se este capítulo em quatro partes: a primeira descreve a purificação da argila esmectítica sódica. Além disso, fizemos neste material as devidas caracterizações através da DRX e inchamento micelar de Foster. A segunda parte descreve a determinação da troca catiônica (CTC) da argila natural; a terceira parte apresenta a síntese da argila organofílica com os diferentes sais quaternários de amônio e a descrição das técnicas de caracterização; na quarta parte descreve a incorporação da carga inorgânica modificada em matriz polimérica e a metodologia da análise realizada nesta etapa.

3.1 TESTE DE INCHAMENTO DE FOSTER

Para a determinação do teste de inchamento de Foster, ilustrado na figura 3.1, é utilizada uma proveta graduada de 100mL de volume. Um grama de argila esmectítica sódica seca, passada em peneira malha ABNT#200 que é adicionada lentamente e, em pequenas quantidades individuais de mais ou menos 0,10 ou 0,15 g de material na proveta graduada contendo os 100mL de água. A adição de argila entre uma porção e outra é repetida em intervalos de 5 minutos até que toda a argila tenha sido adicionada. A massa de argila adicionada na proveta é deixada em repouso por 24 horas e assim, observa-se seu inchamento em unidade de mL/g (FOSTER, 1953).



Figura 3.1: Sistema para a realização do inchamento de Foster

3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ARGILOMINERAL NA AMOSTRA DE ARGILA ESMECTÍTICA SÓDICA

Para a purificação da amostra de argila esmectítica sódica utilizada nesta dissertação, foi realizada os seguintes passos:

1. Pesou-se 150g da Amostra de Argila;
2. Colocou-se em um becker de vidro 4000 mL de água destilada;
3. Sob agitação mecânica foi adicionada aos poucos a argila, de modo que esta fosse homogeneizada;
4. Adicionou-se 5 mL de NH_4OH concentrado;
5. Colocou-se sobre uma chapa de aquecimento a uma Temperatura de aproximadamente 80°C sob agitação por 1- 2 horas ou até desaparecer o cheiro de NH_4OH ;
6. O material foi passado quantitativamente em peneira ABNT #325.
7. O filtrado, bem como o resíduo contido na peneira, foi seco a uma Temperatura de aproximadamente $60 - 70^\circ\text{C}$ durante 24 horas;
8. A amostra pura de argila foi então moída e passada em peneira malha 200.
9. O material que passou na peneira de malha 325 é a fração máxima de argila da amostra.
10. O material retido na peneira constituiu-se as impurezas da argila, tais como, feldspato, quartzo, mica, CaCO_3 e etc.

3.3 DETERMINAÇÃO DA TROCA CATIÔNICA DA ARGILA ESMECTÍTICA SÓDICA

Primeiramente, as amostras como recebidas foram purificadas de modo que todas as impurezas fossem eliminadas. Após este processo, a amostra purificada foi moída e peneirada em peneira ABNT#200.

Pesou-se em balança analítica 5,0 gramas da argila purificada, onde a porção foi colocada em proveta de 250 mL e em seguida foi adicionado 200 mL de acetato de amônio 3M, com pH de aproximadamente 7,2. Em seguida, colocou-se a proveta sobre agitador magnético e deixou-se agitar por 12 horas. Após a agitação, a proveta foi deixada em repouso por no mínimo 24 horas para a total decantação das partículas.

O sobrenadante contendo os cátions trocáveis foi sifonado, ou seja, foi recolhido e colocado em um frasco de plástico.

O material decantado foi recolhido de forma quantitativa para um béquer de 200 mL para que fosse lavado com etanol absoluto, de forma que fosse retirado o excesso de acetato de amônia.

A suspensão de argila tratada com o acetato de amônio foi colocada em tubos de ensaio de 15 mL e neles foi adicionado o etanol absoluto e depois centrifugado, recolhendo o sobrenadante juntamente com a solução contendo os cátions trocáveis. O material foi lavado por cinco vezes com etanol absoluto no próprio tubo.

O decantado foi colocado em placas de Petri e levado à estufa para secar na temperatura de 50-55°C por 24 horas.

Para a determinação da Troca Catiônica (CTC) pesou-se 1,5 gramas a argila seca e colocou-se num frasco de Kjeldahl, adicionando 50 mL de água destilada e três gotas de fenolftaleína. Acoplou-se o frasco no aparelho “destilador de nitrogênio” da marca TECNAL, modelo TE-036/1, localizado no Laboratório de Química dos Alimentos (CAL) ilustrado na figura 3.2. O microssistema da destilação de Kjeldahl esta demonstrado na figura 3.3.



Figura 3.2:Aparelho de Kjeldahl

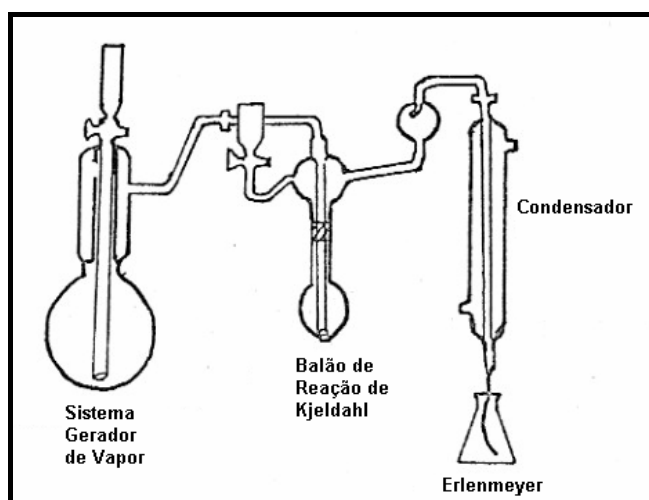


Figura 3.3: Microsistema de destilação da Amônia: "Kjeldahl"
(PALZA, 1991)

Adicionou-se NaOH a 50% até a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea, garantindo um ligeiro excesso de base, como esquematizado na figura 3.4

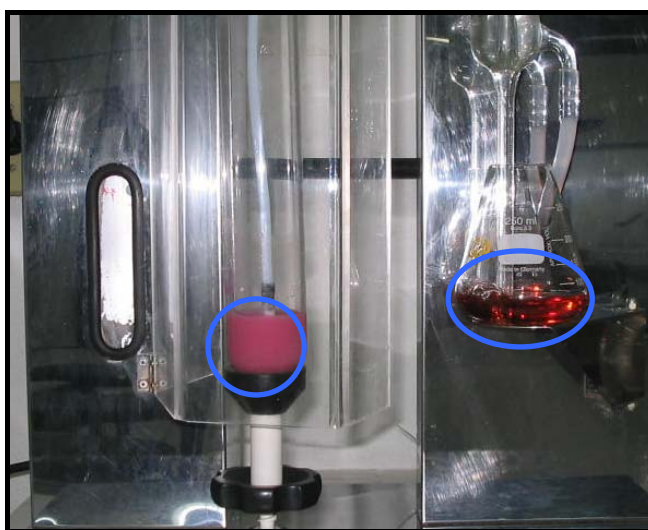


Figura 3.4: Sistema de Kjeldahl após adição de NaOH – cor rósea

Após isto, injetou-se vapor no tubo ocorrendo a liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico) previamente adaptado ao conjunto de destilação, ilustrado na figura 3.5 O tempo de destilação é de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início era de cor vermelha, adquire cor verde, à medida que vai recebendo NH_3 .

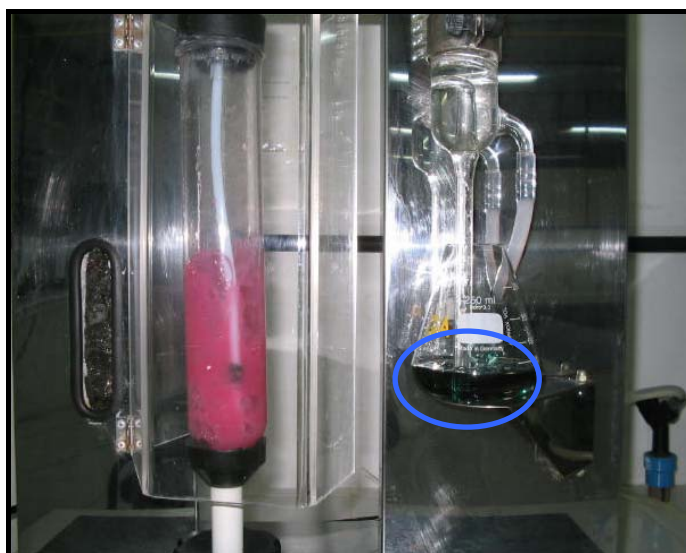


Figura 3.5: Início da destilação da amônia

Encerrada a destilação, retira-se o erlenmeyer do sistema de destilação e procede-se a titulação da solução de HCl 0,1N fatorada até a viragem do indicador, obtendo-se novamente a cor original rosa. Anota-se então o volume em mL de HCl utilizado para a titulação, como esquematizado na figura 3.6.



Figura 3.6: Término da destilação da amônia – Titulação com HCl 0,1N

Determinou-se também a umidade para a correção do cálculo da CTC, utilizando aproximadamente um grama da amostra, secando-a a 110°C em estufa por 24 horas.

3.4 SÍNTESE DA ARGILA ORGANOFÍLICA

Neste estudo foi utilizada argila esmectita sódica (MMT- Na^+) com CTC (capacidade de troca catiônica) de 117 meq/100g e inchamento em água em torno de 22,5mL/g. Sua modificação foi feita utilizando cinco sais quaternários de amônio, tais como C, T, D, K, V.

As argilas organofílicas foram preparadas pela troca catiônica do Na^+ com o

radical orgânico do sal quaternário de amônio. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa, ligados diretamente a um átomo de nitrogênio que é onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila esmectitas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis. Desta forma, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se fixam entre as camadas 2:1 do argilomineral esmectítico, fazendo com que a nova estrutura formada se torne hidrofóbica (VAIA et al, 1994).

Para a caracterização das argilas organofílicas, as amostras foram submetidas ao teste do inchamento de Foster, este ensaio foi realizado no LABMAC do EQA/UFSC. Os ensaios de difração de raios-X utilizaram um equipamento da marca Phillips Analytical, modelo PW 3710, funcionando à 40kv-40mA, com velocidade de varredura de 2θ , de 4° a 80° . A radiação empregada foi a $K\alpha$ do cobre ($\lambda_1 = 1,54065$ Å para $K\alpha_1$ e $\lambda_2 = 1,54435$ Å para $K\alpha_2$). Os difratogramas foram realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os ensaios de espectroscopia na região do infravermelho utilizaram um equipamento FT-IR Perkin Elmer 16PC, com leituras na região de 4.000 a 400 cm^{-1} , localizado na Central de Análises do Departamento de Química - UFSC.

1. Síntese com os sais C, T, K, V:

Para a síntese da argila organofílica foi feita primeiramente, uma dispersão a 2% em massa de argila esmectítica sódica em água destilada. Em agitador mecânico sob forte agitação foi adicionado à massa de argila o sal quaternário de amônio. O sistema em reação ficou em agitação por 5 horas, utilizando um agitador mecânico da marca Tecnal TE 039.

Após esta etapa, a argila foi deixada em repouso por 24 horas, lavada por duas vezes, a fim de retirar todo o excesso de sal e filtrada a vácuo e deixada em estufa por 24 horas à temperatura em torno de 65°C. A amostra seca foi levada a um moinho de bolas da marca Servitech CT 242 para ser moída e depois ser peneiradas em malha ABNT nº 200 (abertura de 74 micrometros).

2. Síntese com o sal D:

Para a síntese foi feita uma dispersão a 2% em massa de argila esmectítica sódica em água destilada como descrito na síntese 1 e após sua homogeneização esse sistema foi colocado sobre uma chapa de aquecimento da marca FISATOM 753-A a uma temperatura de aproximadamente 80°C. Quando a dispersão atingiu esta temperatura foi adicionado o sal quaternário de amônio na suspensão de argila sob agitação de aproximadamente 5 horas. A etapa de secagem e moagem foi idêntica ao procedimento descrito na síntese 1.

Nesta síntese, foi preciso um aumento da temperatura, devido ao maior comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio. Ou seja, por conter uma

cadeia carbônica muito grande, esse sal teve que ser aquecido para que com uma temperatura mais alta, sua cauda fosse “dobrada” e o sal fosse inserido nas lamelas da argila, podendo assim ocorrer a modificação para argila organofílica.

3.5 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE POLIESTIRENO COM ARGILA ORGANOFÍLICA

Na primeira etapa de sínteses dos nanocompósitos de poliestireno e argilas organofílicas, foi feita uma polimerização em massa do estireno, com o propósito de incorporar a argila organofílica no polímero (PS-MMT). Para esta etapa foram utilizadas ampolas de vidro e um banho termostático. A manipulação da temperatura do meio reacional foi realizada por meio de um banho termostático modelo MQBTCA-100 da marca MicroQuímica, como ilustrado na figura 3.7.



Figura 3.7: Sistema de polimerização

Primeiramente, deixou-se agitar o monômero (estireno) com a argila organofílica, utilizando um agitador mecânico da marca TECNAL TE 039, após homogeneização adicionou-se o iniciador, o peróxido de benzoíla (BPO) e em seguida a ampola foi carregada com esta carga e estas colocadas no banho termostático a uma temperatura de 90°C por 7 horas. Após o término da reação, as ampolas foram retiradas do banho e colocadas em um sistema de etanol e água, de modo que inibisse a polimerização, obtendo assim o PS-MMT.

Para determinar a incorporação da argila organofílica na matriz polimérica, as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA), utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu modelo TGA-50, com alça de platina e atmosfera de nitrogênio suprida com um fluxo de 50 ml/min. Este equipamento está situado na Central de Análises, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

As análises foram feitas em amostra com uma fração granulométrica de 74 µm (ABNT #200), sendo que o programa de temperaturas iniciou em 20° C a uma taxa de aquecimento de 20° C/min até uma temperatura de 600° C.

Na segunda etapa, foram feitas sínteses de PS-MMT com as argilas AOC e AOT como feitas na primeira etapa, porém com concentrações de cargas inorgânicas diferentes (3%, 5%, 10%), a fim de analisar a concentração de argilas organofílicas ideal para que o nanocompósito apresentasse as melhores características antichamas. Na figura 3.8 esta ilustrado o nanocompósito de poliestireno com as diferentes concentrações de argilas organofílicas sintetizadas

neste trabalho (3%, 5%, 10%) e um polímero-argila organofílica comercial que não formou o nanocompósito.

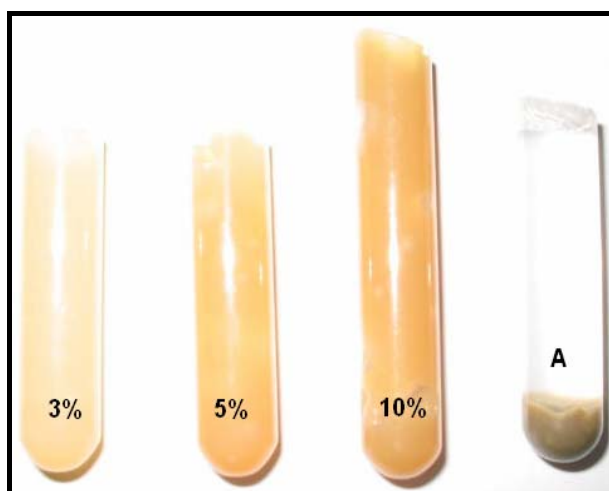


Figura 3.8: Nanocompósito de estireno + argila organofílica (3%, 5%, 10%), e polímero não incorporado (A).

Para a caracterização dos nanocompósitos foi utilizada a análise termogravimétrica que é um processo contínuo que envolve a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo.

Os gráficos emitidos ao final das análises de TGA podem ser observados no Capítulo 4.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo foi dedicado à exposição dos resultados obtidos com os testes, bem como à discussão das características e comportamentos relevantes que se fizerem necessários. Uma vez que o objetivo central deste trabalho é o estudo da síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em matriz polimérica; os testes e análises foram focados nestes dois pontos, dando ênfase aos tratamentos da argila com os sais quaternários de amônio e com a estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos.

4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ARGILOMINERAL NA AMOSTRA DE ARGILA ESMECTÍTICA SÓDICA

Para o cálculo da pureza da argila esmectítica sódica é necessário os dados contidos na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dados da purificação da argila

Massa Argila (g)	Massa de H ₂ O (g)	Massa Recipiente de Argila (g)	Massa Recipiente de Impurezas
150	4000	377,18	120,08
Massa Úmida de Argila (g)	Massa Úmida de Impureza (g)	Massa Total Seca de Argila (g)	Massa Total Seca de Impureza (g)
3802,75	227,42	536,40	123,44
Massa Total Seca (g) – Massa do recipiente (g)		142,22	3.36

onde:

I = Impureza (%)

M_{arg} = Massa da argila seca (g)

M_{imp} = Massa da impureza seca (g)

$$I = \frac{M_{\text{imp}} \cdot 100}{M_{\text{arg}}}$$

$$I = \frac{3,36 \cdot 100}{142,22}$$

$$I = 2,37\%$$

$$Pureza = 100 - I$$

$$Pureza = 100 - 2,37$$

$$Pureza \approx 97,63\%$$

4.2 TROCA CATIÔNICA

Na tabela 4.2 estão apresentados os dados para o cálculo da capacidade de troca catiônica da argila esmectítica sódica, utilizando o método do acetato de amônio realizado em um equipamento de Kjeldahl.

Tabela 4.2: CTC da Argila Esmectítica Sódica

Amostras	Umidade (%)	Massa (g)	HCl gasto (ml)	CTC (meq/100g)	CTC Média (meq/100g)
1	1,09	1,501	12,40	117,01	115,54
2	1,13	1,503	12,10	114,08	

Para a determinação da Troca Catiônica (CTC) é utilizada a seguinte expressão:

$$CTC = \frac{N \cdot f \cdot V_{HCl} \cdot 100}{M}$$

$$CTC' = \frac{CTC}{100 - U}$$

onde:

CTC = Capacidade de troca catiônica da argila

CTC' ou CTC'' = Capacidade de troca catiônica da argila (amostras 1 e 2)

N = normalidade do HCl = 0,1 N

f = fator de conversão do ácido = 1,401

V_{HCl} = volume de HCl gasto na titulação (ml)

M = massa da amostra (g)

U = Umidade (%)

Assim, para a amostra 1 temos os seguintes cálculos:

$$CTC' = \frac{0,1 \cdot 1,401 \cdot 12,4 \cdot 100}{1,501} \quad CTC' = 115,74 \text{ meq}/100\text{g} \quad (\text{argila úmida})$$

$$CTC' = \frac{115,74}{(100 - 1,09)} \quad CTC' = 117,01 \text{ meq}/100\text{g} \quad (\text{argila seca})$$

Para a amostra 2 temos os seguintes cálculos:

$$CTC'' = \frac{0,1 \cdot 1,401 \cdot 12,1 \cdot 100}{1,503} \quad CTC'' = 112,79 \text{ meq}/100\text{g} \quad (\text{argila úmida})$$

$$CTC'' = \frac{112,79}{(100 - 1,13)} \qquad CTC'' = 114,08 meq/100g \quad (\text{argila seca})$$

Os resultados obtidos para a CTC da amostra de argila, esta coerente com os dados de CTC de uma argilomineral esmectítico. O alto valor é dado devido a pureza desta argila, pois antes de ser efetuada a troca catiônica foi realizada uma etapa de purificação da argila, retirando impurezas como feldspato, mica, quartzo, caulinita.

4.3 SÍNTESE DA ARGILA ORGANOFÍLICA

4.3.1 Inchamento de Foster

Conforme o procedimento 3.1, fizemos de início os inchamentos de Foster em água nas amostras de argilas esmectíticas sódicas como recebidas. Posteriormente à síntese das organofílicas repetimos o teste de Foster nas amostras de argilas organofílicas em compostos orgânicos descritos a posteriori, além da água. Este procedimento é para discriminar entre argilas hidrofílicas (esmectitas sódicas) dispersáveis em água das argilas esmectíticas organofílicas hidrofóbicas dispersáveis em compostos orgânicos.

Na figura 4.1 está ilustrado o gráfico com o resultado dos inchamentos de dois tipos de argilas organofílicas em diferente compostos orgânicos, tais como estireno, metacrilato de metila, nitrobenzeno, anilina, clorofórmio e tolueno. Os resultados do inchamento da argila organofílica, conforme o gráfico 4.1, comprova a hidrofobicidade da argila organofílica sintetizada. Pois, esta se dispersou e inchou em compostos orgânicos. Por outro lado, as argilas organofílicas não apresentaram inchamento ou dispersabilidade em água. Consequentemente, um alto resultado de inchamento, além da dispersabilidade mostra a afinidade da argila organofílica com compostos orgânicos.

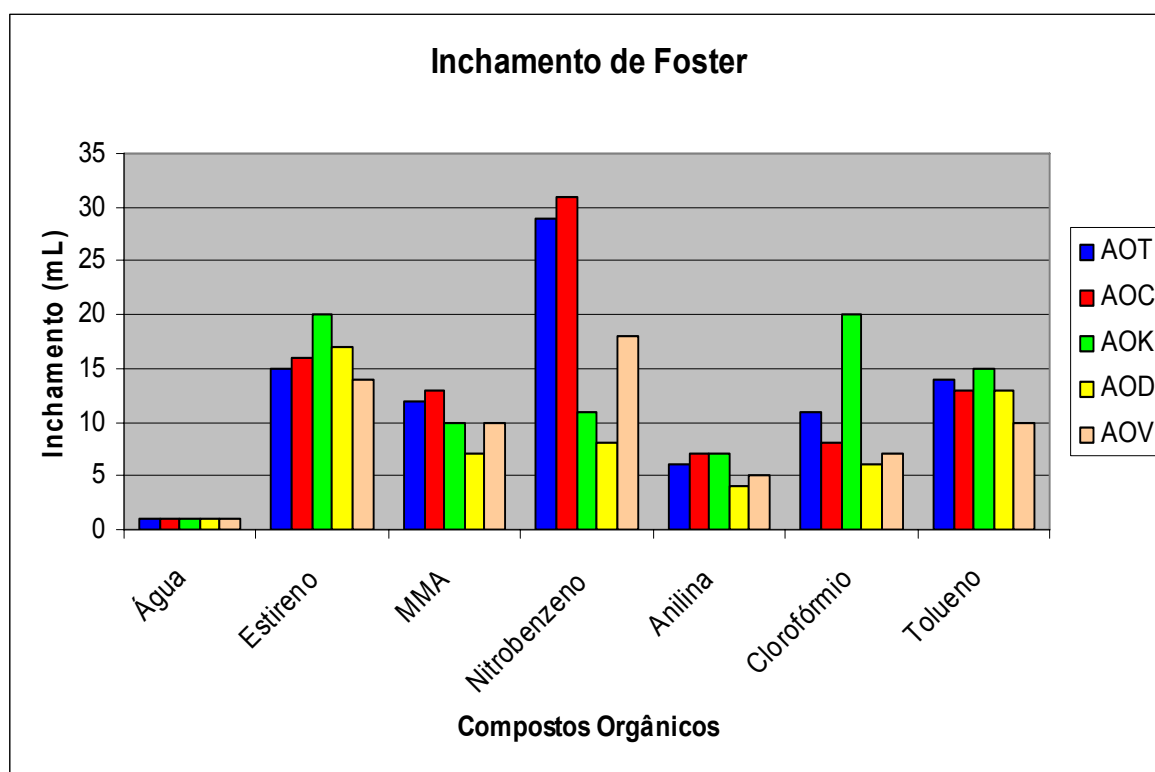


Figura 4.1: Inchamento de Foster

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IR)

Os espectros de luz infravermelha (IR) da argila esmectítica sódica e da argila organofílica resultantes do tratamento com sais quaternários de amônio, estão ilustrados na figura 4.2.

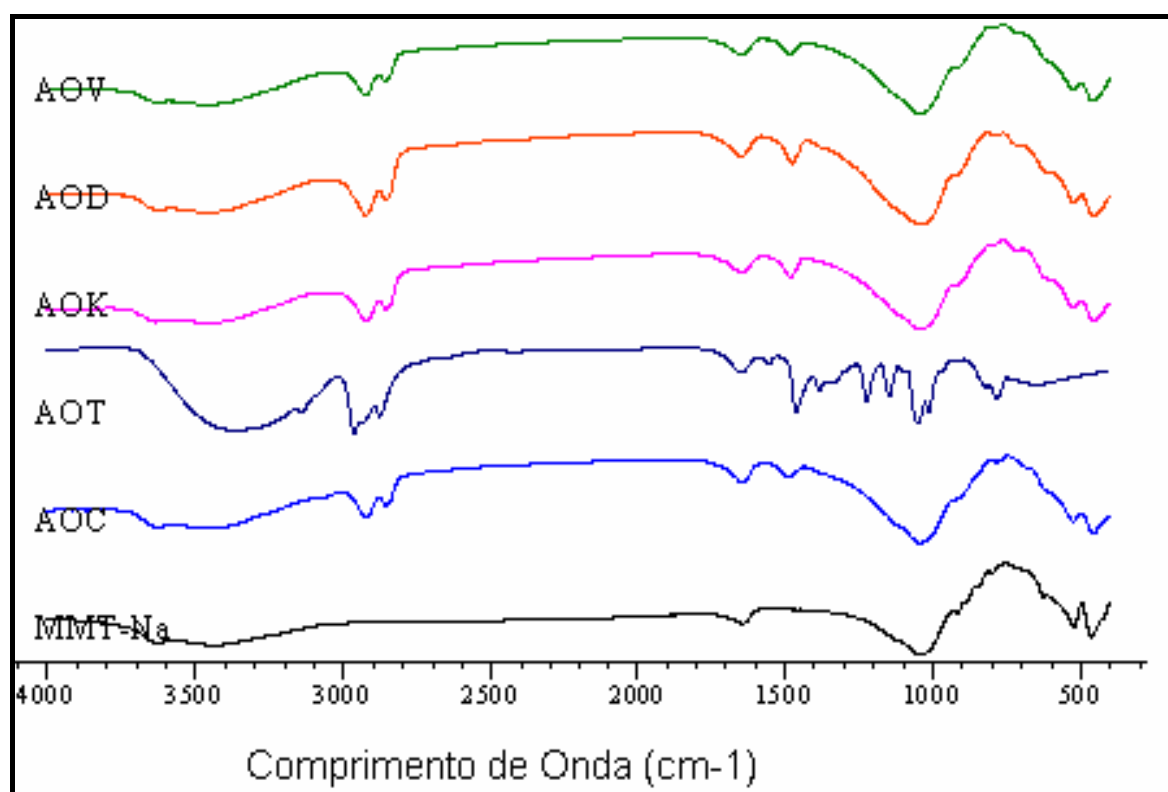


Figura 4.2: Espectroscopia de Infravermelho da amostra de esmectita sódica e das argila organofílicas

Nos espectros de infravermelho da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas modificadas, verifica-se o aparecimento de novas bandas de IR nestas últimas:

- bandas na faixa de 3600 cm^{-1} indicam a presença de vibrações de estiramento do grupo NH;
- Bandas na faixa de 2900 cm^{-1} , correspondem as vibrações de estiramento do grupo CH_3 ;
- bandas compreendidas na faixa de 1450 cm^{-1} indicam vibrações do grupo CH_2 .

A presença das respectivas bandas devido aos grupos NH, CH_3 , CH_2 nos espectros de infravermelho das argilas organofílicas resultantes do tratamento com sais quaternários de amônio, comprovam que houve a intercalação do cátion quaternário de amônio provenientes dos sais nos espaços interlamelares da esmectita sódica.

4.3.3 Difração de Raios-X

As amostras de argilas organofílicas modificadas com os diferentes sais quaternários de amônio, foram caracterizadas por difração de raios-x para identificar se ocorreu o aumento no espaçamento basal.

A figura 4.3 mostra os difratogramas da esmectita sódica (MMT-Na^+) e das argilas organofílicas tratadas com os sais quaternários de amônio C, T, K, D, V.

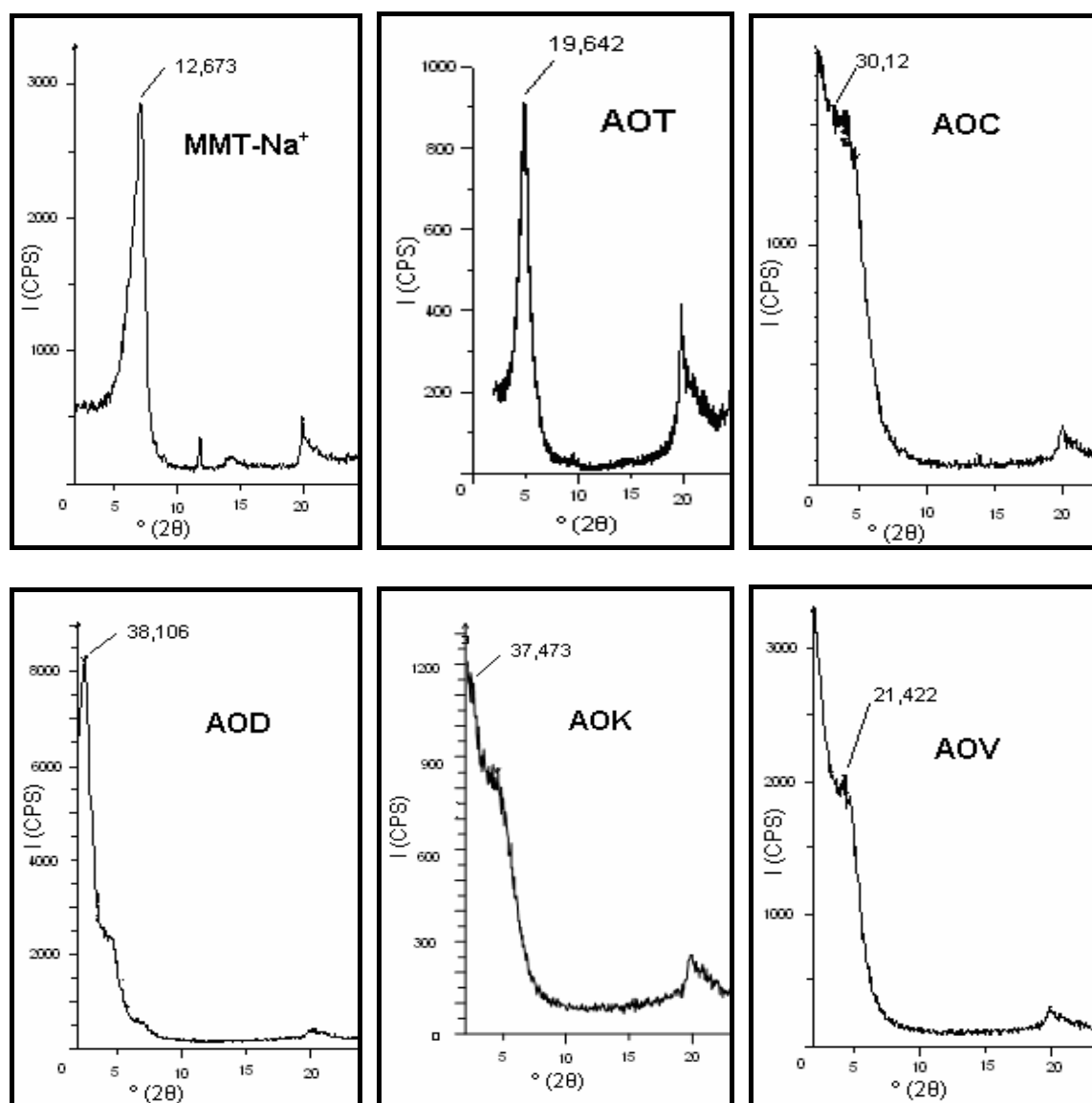


Figura 4.3: Difratomogramas da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas.

Observando a figura 4.3 podemos notar um aumento da distância interlamelares das argilas modificadas com os sais quaternário de amônio quando comparadas com a amostra da argila esmectita sódica natural. O difratograma mostrou o resultado do espaçamento basal da argila esmectítica sódica e das argilas

organofílicas.

Na tabela 4.3 estão indicados os resultados das amostras de argilas organofílicas e da argila esmectítica sódica.

Tabela 4.3: Resultado das análises de DRX

Amostra	2 θ	Espaçamento Basal (Å)
MMT-Na ⁺	7,3 °	12,673
AOT	4,7 °	19,642
AOC	2,9 °	30,120
AOD	1,8 °	38,106
AOK	2,1 °	37,473
AOV	4,2 °	21,422

O aumento do basal no DRX, para as amostras de argilas organofílicas, em relação à sódica, mostra que o cátion do sal quaternário de amônio intercalou nas lamelas das argilas, fazendo com que houvesse a modificação, formando assim a argila organofílica.

4.4 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE POLIESTIRENO

4.4.1 Análise termogravimétrica

As figuras 4.4 e 4.5 mostram as análises térmicas gravimétricas comparativas das amostras do poliestireno puro e dos nanocompósitos de poliestireno com as argilas organofílicas resultantes do tratamento com os sais quaternários de amônio.

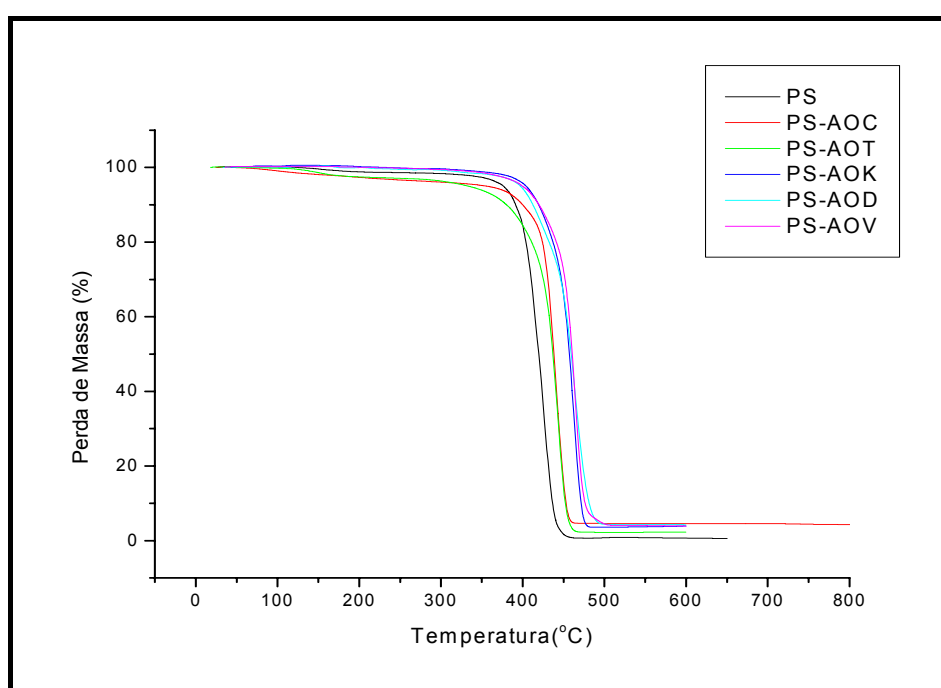


Figura 4.4: Termogravimetria- Perda de massa X Temperatura

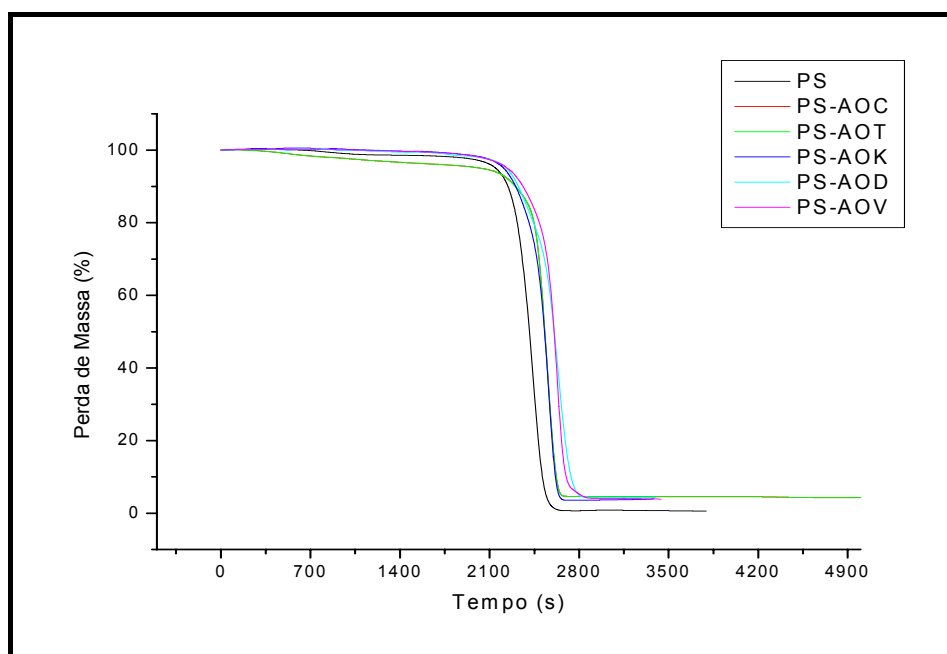


Figura 4.5: Termogravimetria- Perda de massa X Tempo

Analisando as curvas de TGA mostradas nas figuras 4.4 e 4.5, a amostra do material nanocompósito mostrou uma diminuição na decomposição quando comparado com o polímero puro. Com a TGA, foi comprovada que os nanocompósitos PS-AOC, PS-AOT, PS-AOK, PS-AOD, PS-AOV exibiram uma estabilidade térmica maior que o PS puro (PS). Isto pode ser atribuído à afinidade da argila organofílica com o polímero, ou seja, uma interação entre as lamelas da argila com a estrutura polimérica.

Posteriormente, foram testadas apenas as amostras que apresentaram resultados promissores mostrados na figura 4.6. Este procedimento foi realizado apenas para as seguintes argilas organofílicas: AOC e AOT.

Na figura 4.6 esta ilustrado o gráfico da termogravimetria do nanocompósito

com diferentes concentração de argilas organofílicas. No gráfico vê-se que a quantidade ideal de cargas inorgânicas para a formação do nanocompósito sem alterar as propriedades antichamas é de 5%. Pois com esta porcentagem a temperatura de degradação do PS-MMT apresentou melhor resultado quando comparado com as porcentagens de 3% e 10%, respectivamente.

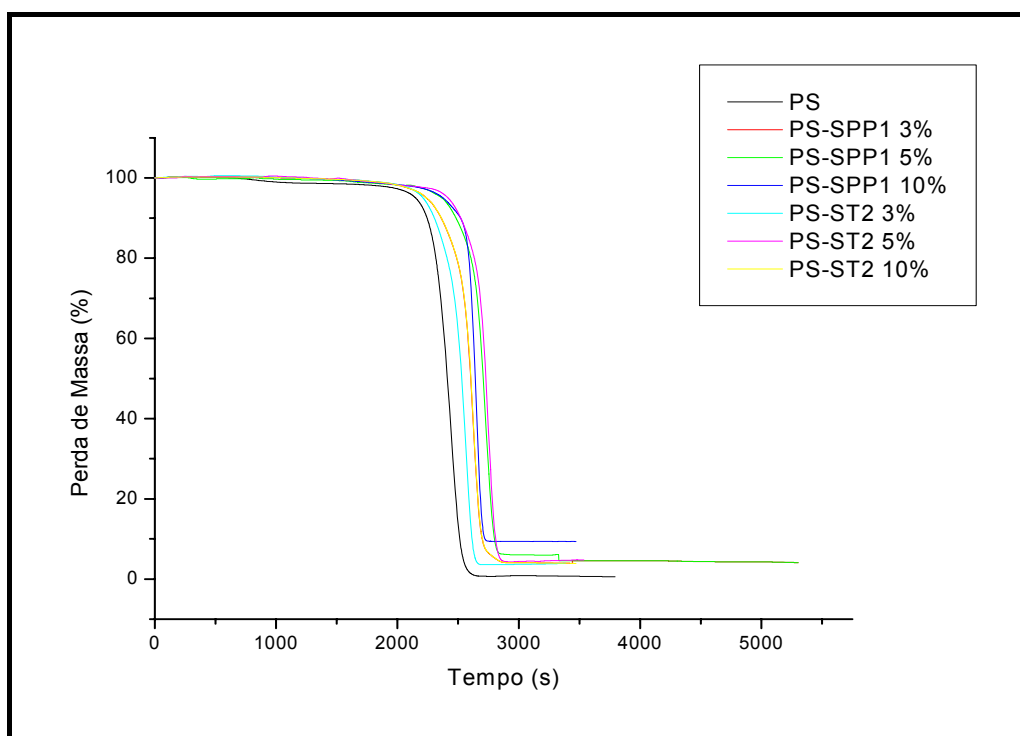


Figura 4.6: Termogravimetria do PS puro, do compósito PS-AOC e PS-AOT - Perda de massa X Tempo

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Embora seja um trabalho prospectivo, foi possível chegar a algumas conclusões bastante confiáveis e importantes com o estudo realizado.

Os resultados apresentados referem-se a seleção de uma argila esmectítica sódica, sua modificação em argilas organofílicas e a sua incorporação em estireno formando um nanocompósito polímero-argila organofílica retardante de chama.

A realização de uma série de experimentos de tentativa e erro no início do trabalho foi de extrema importância. Pois possibilitou a escolha de uma argila esmectítica sódica oriunda do Mercosul com altos inchamentos de Foster e capacidade de troca de cátions. Isto permitiu a otimização das condições de síntese das cargas inorgânicas (argilas organofílicas) formadas através das reações de troca catiônica entre as argilas esmectítica sódicas e os sais quaternários de amônio. Verificou-se que as argilas organofílicas sintetizadas, apresentam inchamentos e dispersabilidade apreciáveis em compostos orgânicos. Este fato foi fundamental no sentido de conseguir incorporá-la no estireno em polimerização em massa. A

incorporação da argila organofílica no estireno produziu um nanocompósito poliestireno-argila organofílica retardante de chama.

A síntese de argilas organofílicas para o sistema de polimerização é um trabalho que também envolve a química coloidal, pois para cada polímero a ser produzido, existe um sal quaternário de amônio mais indicado para modificar a argila para a melhor incorporação e uso final. Isto posto, conseguimos escolher os sais quaternários que possibilitaram a obtenção de nanocompósitos com melhores características retardantes de chama.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho, são altamente reveladores na possibilidade de síntese de argilas organofílicas de alta qualidade no que diz respeito à produção de nanocompósitos antichamas. Por outro lado, precisamos também investigar mais a fundo no que diz respeito a um melhor conhecimento das modificações estruturais causadas no material e outras características como resistência mecânica e a barreira de gases, além de testá-las em outras aplicações tecnológicas. Isto implica num grande leque de possibilidades de pesquisas em argilas organofílicas, podendo ser aplicado em outros tipos de polímeros como, por exemplo, no PVA, no poli (metacrilato de metila), entre outros.

O desenvolvimento de métodos preparativos de nanocompósitos poliméricos para aplicações tecnológicas está associado às tecnologias de processamento de polímeros.

Como sugestões para futuros estudos podem ser citados os seguintes itens:

- síntese e caracterização de novas amostras de argilas organofílicas utilizando outros sais quaternários de amônio e outras técnicas para sua produção;
- síntese e caracterização de novas amostras de nanocompósitos com outros tipos de matrizes poliméricas;
- estudo das modificações estruturais causadas nas amostras dos nanocompósitos utilizando as técnicas de microscopias eletrônicas de transmissão e varredura (MET, MEV) e DRX.
- estudo de novas aplicações para as argilas organofílicas, como em aditivos no controle da reologia de emulsões e suspensões diversas.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, Materials science and engineering, 28 (2000), 1-63.
- BATHINA, H. B. , RECK, R. A., “Fatty amines – em Kirk Othmer’s Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a ed., vol. 2, p. 283.
- BEAUMONT, P. W. R.; “The failure of fibre composites: an overview.”, Journal of Strain Analysis. V.24, n. 4, p. 189 – 205, 1989.
- BERSHTEIN, V. A., EGOROVA, L. M., YAKUSHEV, P. N., PISSIS, P., SYSEL, P., BROZOVA, L.; V.40, p. 1056, J. Polym. Sci., 2002.

- BOURGEOAT-LAMI, E.; "Organic-Inorganic Nanostructured Colloids "J. Nanosc.. Nanotechnol.; V. 2, p. 1-24, 2002.
- BOURBIGOT, S., VANDERHART, D. L., GILMAN, J. W., BELLAYER, S., STRETZ, H., PAUL, D. R.; "Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite", Polymer V. 45, p.7627-7638, 2004.
- CHEN, G., CHEN, X., LIN, Z., YE, W., YAO, K.; "Preparation and properties of PMMA/clay nanocomposite." J Mater Sci Lett;V.18 , p. 1761–3, 1999
- CHEREMISINOFF, N. P., "Advanced Polymer Processing Operations", Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- DIAZ, F. R. V., " Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas", Tese apresentada a Escola Politécnica de São Paulo, 1994.
- DOREN, R. V., "Rheological Additives – In Handbook of Coatings additives", Edited by Calbo, L. J, Marcel Dekker, New York, 1987.
- ESTEVES, A. C. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T.; "Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos", Química Nova, V. 27, p. 795-806, 2004.
- FOSTR, M. D.; "Geochemical studies of clay Minerals II – Relation Between ionic substitution and swelling in montmorillonite." Amer. Mineral, p.38-994, 1953.

- FU, X. , QUTUBUDDIN , S.; “Synthesis of polystyrene-clay nanocompósitos”, Mater. Letters, V. 42, p.12-15, 2000.
- FU, X., QUTUBUDDIN , S.; “Poymer-clay nanocompósitos: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene”, Polymer, V. 42, p. 807-813, 2001.
- FU, X., QUTUBUDDIN , S.; “Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites”, J. Coll. and Interf. Scien, V.283, p. 373-379, 2005.
- FUKUSHIMA Y., INAGAKI S.; J. “Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide" Inclusion , Phenom., V. 5, p. 473 ,1987.
- GIANNELIS, E. P.; “Polymer layered silicate nanocomposites” Advanced Materials, V. 8, p.29-35 1996.
- GIANNELIS, E.P., KRISHNAMOORTI, R., MANIAS, E.; “Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes.” Adv Polym Sci, V.138, p.107-47,1999.
- GILMAN, J.W.; “Flammability and thermal stability studies of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites”. Appl Clay Sci, V.15, p. 31-49, 1999.
- GRAHAN, R. P., SULLIVAN, J. D.; “Critical study of Methods of determination exchangeable bases in clays”, J. Amer. Cer. Soc., V. 21, p.176-83, 1938.

GRIM, R. E.; "Clay Mineralogy" 2^a ed., Mc Graw Hill, New York (1968)

GROßMANN, J.;" New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers"

Süd-Chemie AG, Moosburg, Germany, 2004. Disponível em: <http://www.sud-chemie.com>. Acesso em: maio .2005.

HASEGAWA, N., AKAMOTO, H., KAWASUMI, M., USUKI, A. "Preparation and Mechanical Properties of Polystyrene-Clay Hybrids." Wiley, New York, 1999.

HWU, J. M., KO, T. H., YANG, W., LIN, J. C., JIANG, G. J., XIE, W., PAN, W. P.; "Synthesis and Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization", 2003.

JORDAN, J. W.; "Organophilic Bentonites: Swelling in Organic Liquids" Mellon Institute, Pittsburgh, 1948.

JORDAN, J. W.; "Organophilic clay-base thickeners", In. Proc. Conf. Clays and Clay Minerals, 10th Pergamon, Oxford, United Kingdom, p. 299-308, 1950.

KLABUNDE, K. J.; "Nanoscale Materials in Chemistry", John Wiley & Sons, Inc, 2001.

KIM, T., H. S., LIM, T., LEE, C. H., CHOI, H. J., JHON, M. S., Preparation and Rheological Characterization of Intercalates Polystyrene / Organophilic Montmorillonite Nanocomposite ,Wiley, New York, 2002.

- KOJIMA , Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., FUKUSHIMA, Y., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O.; “Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid.” J Mater Res, V.8, p.1179-84,1993.
- MANO, E. B., 1985, “Introdução a Polímeros”, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, SP.
- MATTHEWS, F. L., RAWLINGS, R. D., “Composites Materials: engineering and science. London, Chapman & Hall, 1994MURRAY, H. H.; “Fillers and coatings: clay minerals – em Encyclopedia of Materials Science and Engineering, V. 3, p. 1752, Pergamon Press, Oxford, 1986.
- MAZUMDAR, S. K.; “Composites Manufacturing: Materials, Product, And Process Engineering”, New York, 2002.
- MORGADO, A. F., “Caracterização e Preparo de uma Argila do Grupo das Montmorilonitas para usos industriais”, II Congresso Ítalo-Brasileiro de Engenharia de Minas, São Paulo, 1993
- MORGADO, A. F., “Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmeclítica de Santa Catarina”, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 1998.
- NOH, M. W., LEE, D. C.; “Synthesis and characterization of PS– clay nanocomposite by emulsion polymerization.” Polym Bull , V. 42, p. 619-26, 1999.

- ODIAN, G., 1991, Principles of Polymerization, John Wiley e Sons, Inc., 3nd. Ed., N. Y.
- ODOM, I.E Smectite clay minerals: properties and uses, in: Phil. Trans. R. Sac. Lond. V. 311, p.391-400, 1984.
- PALZA, R. E. M.; “Composição Química de algumas Argilas Esmeclíticas Chilenas”, Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1991.
- RAY, S.S., OKAMOTO, M.; “Polymer/layered silicate nanocomposites:a review from preparation to processing”, Progress in Polymer Science, 2003.
- RECK, R. A.; “Quaternary ammonium compounds- em Kirk Othmer’s Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a ed., V.19, p.521, 1993.
- REINHART, T. J.; CLEMENTS, L. L.; “Engineered materials handbook”, v.1, Composites. ASM International, p. 27-34, 1987.
- SOUZA S., P.; “ Tecnologia de Argilas”, vol 1, Ed. Blucher Ltda, São Paulo (1975)
- SOUZA S., P.; “ Tecnologia de Argilas”, vol 2, Ed. Blucher Ltda, São Paulo (1992)
- SOUZA S., P.; “ Tecnologia de Argilas”, vol 3, Ed. Blucher Ltda, São Paulo (1992)
- SCHOTTNER, G.; “Hybrid sol-gel -derived polymers: Applications of multifunctional materials”Chem. Mater, V. 13, p. 3422-3435, 2001.

- TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N.; "Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives". Chem Mater, V.13, p. 3843-3858, 2001.
- TSENG, C., WU, J., LEE, H., CHANG, F. "Preparation and Characterization of Polystyrene - Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization" (Wiley, New York 2002).
- TSENG, C., WU, J., LEE, H., CHANG, F. " Preparation and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene-clay nanocompósitos" Polymer, V.42, p. 10063-10070, 2001.
- VAIA, R. A., TEUKOLSKY, R. K., GIANNELIS, E. P. "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates" Chem. Mater, V. 6, p. 1017-1022, 1994.
- VAN OPHEEN, H.; "An introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed., John Wiley, New York ,1977.
- VASILIEV, V. V., MOROZOV, E. V.; "Mechanics and analysis of composite Materials", Amsterdam, 2001.
- XI, Y., DING, Z., HE, H., FROST, R. L.; "Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study", Journal of Colloid and Interface Science , V. 277 , p.116-120, 2004.

ZHONG, Y., ZHU, Z., WANG, S.; "Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite", Polymer p 1-8, 2004.

WESSEL, J. K.; "Handbook of advanced Materials Enabling new designs", Wiley, Wessel & Associates Oak Ridge, Tennessee, 2004.

YOUNG, R. J., "Introduction to Polymers", Chapman and Hall Ltd., London, 1981.